Ueber

α-Nitroso-β-naphtylaminsulfosäure 1, 2, 6

und

Para-Naphtylendiamin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

von

Paul Weinhart

aus Miesbach.

Erlangen.

Druck von Aug. Vollrath's k. b. Hofbuchdruckerei.

1892.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der kgl. Universität Erlangen.
Referent: Herr Professor Dr. Otto Fischer.

Seinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium der Universität Erlangen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Otto Fischer ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem, meinem hochverehrten Lehrer, an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für die Unterstützung, welche er mir bei der Ausführung der Arbeit zu Teil werden liess, wie auch für das Interesse, welches er stets für dieselbe bekundete.

Einleitung und theoretischer Teil.

Die salpetrige Säure dient in der organischen Chemie besonders als spezifisches Reagens zur Erkennung der Amidokörper und mögen in Kürze hier die allgemeinen Reaktionen angeführt werden.

So liefern die primären Basen der Fettgruppe mit salpetriger Säure unter vorausgehender Diazobildung die entsprechenden Hydroxylderivate.

Die sekundären Amine, welche bekanntlich die Gruppe CH besitzen, werden in Nitrosamine übergeführt.[1])

$$R_2NH + HNO_2 = R_2N(NO) + H_2O.$$

Jedoch lassen sie sich nur aus Imidokörpern von basischem Charakter darstellen, während solche von saurem Charakter keine derartigen Verbindungen liefern.[2])

Auf tertiäre Amine der Fettreihe ist salpetrige Säure ohne Einwirkung, oder sie erfahren direkt eine Zersetzung.

Abweichend verhalten sich die primären Amidokörper der aromatischen Reihe nur insofern, als bei

---

[1]) Ber. VII. 218.
[2]) Ber. II. 682.

ihnen unter gewissen Umständen die salpetrige Säure substituierend einwirkt. In einer alkoholischen Lösung eines aromatischen Amidokörpers bildet sich mit ihr ein Diazoamidoderivat.

Ein anderer Fall ist der, dass über das in Wasser verteilte salpetersaure Salz eines aromatischen Amids salpetrige Säure geleitet wird und dadurch eine Diazoverbindung entsteht.

Die Imidverbindungen der Benzolklassen bilden analog denen der Fettreihe Nitrosamine.

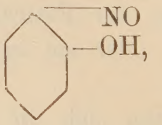
Während die aromatischen tertiären Amine in Nitrosokörper übergehen.

So bekam A. Baeyer[1]) aus dem Dimethylanilin mil salpetriger Säure ein Nitrosoderivat, welches nun ganz besonderes Interesse erregte, da durch Einwirkung von Kalilauge auf dasselbe Nitrosophenol gewonnen wurde.

$$C_6H_4[N(CH_3)_2]NO + H_2O = C_6H_4(NO)(OH) = N(CH_3)_2H.$$

A. Baeyer[2]) und seine Schüler verfolgten weiter die Bildung dieses Körpers und erhielten auch aus dem Phenol direkt die gewünschte Nitrosoverbindung. Wie nun die Reaktion glatt mit dem Phenol vor sich gieng, so war auch der analoge Versuch mit Naphtol begünstigt, worüber F. Fuchs[3]) arbeitete.

Lange bestand die Ansicht, dass in dem Nitroso-Phenol wie -Naphtol je eine Hydroxyl- und Nitroso-Gruppe an dem Kerne hiengen nach der Formel:



[1]) Ber. VII. 809, 963, 1638.

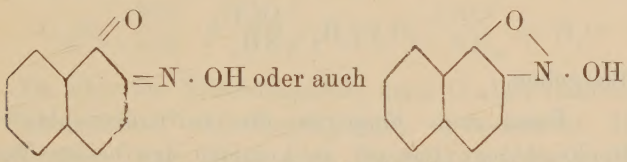
[2]) Ber. VII. 967, VIII. 614, XVIII. 705.

[3]) Ber. VIII. 626.

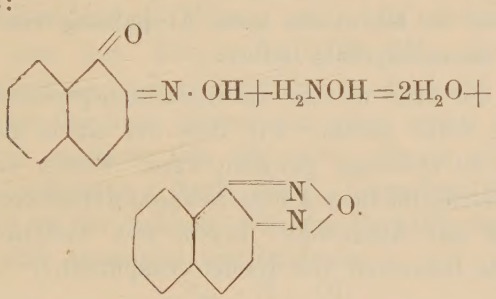
bis Heinrich Goldschmidt[1]) durch die Darstellung des Nitroso-Phenols wie Naphtols aus Benzochinon resp. Naphtochinon über die Konstitution weitere Aufklärungen gab.

Er liess nämlich auf die alkoholische Lösung des β-Naphtochinons salzsaures Hydroxylamin in der Siedehitze eine halbe Stunde einwirken und gewann schöne gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkte 152° C.

Seiner Bildungsweise nach wäre der Körper als β-Naphtochinoxim



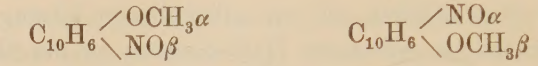
aufzufassen und er bewies dies damit, dass bei weiterer Einwirkung von Hydroxylamin ein zweites Stickstoffatom in den Körper gieng unter Bildung eines Anhydrides:



Dass der Körper ein Anhydrid war und demnach keine Hydroxylgruppe mehr besass, zeigte die Unlöslichkeit in Alkalien. Ferner hat sich die völlige Identität des Naphtochinonoxims mit dem von Fuchs[2]) entdeckten β-Nitroso-α-Naphtol ergeben, da letzterer Körper ebenfalls das Anhydrid bildete. Einen weiteren Beweis

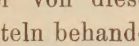
[1]) Ber. XVII. 215a, 801a.
[2]) Ber. VIII. 626.

für die Annahme des Nitrosonaphtols als eine Oximverbindung lieferte Goldschmidt[1]) in der Weise, dass er, mit der alten Konstitutionsformel rechnend, von ihren Methyläthern



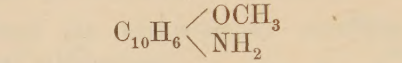
ausgieng.

Körper von dieser Konstitution müssten mit Reduktionsmitteln behandelt in anisidinartige Verbindungen von der allgemeinen Formel



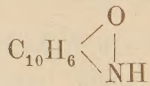
übergehen.

Fasst man hingegen die o-Nitrosonaphtole als Naphtochinonoxime auf, so kommen den beiden Methyläthern die folgenden Formeln zu



welche bei der Reduktion unter Abspaltung von Methylalkohol Amidonapthole liefern.

In der That wurden die Reduktionsprodukte durch Alkalien nicht gefällt, wie dies bei einem gebildeten Anisidin zu erwarten gewesen wäre. Ferner ergab die Flüssigkeit die für das β-Amido-α-Naphtol charakteristische Reaktion mit Ammoniak, indem sich violette metallglänzende Häutchen von Imidooxynaphtalin[2])



ausschieden. Daraus geht hervor, dass das Reduktionsprodukt β-Amido-α-Naphtol war, was aber nur unter Annahme der Chinonoximformel zu erklären ist.

---

[1]) Ber. XVIII. 571.

[2]) Ber. XIV. 1312.

Illinski[1]) beschäftigte sich mit Reaktionen des α-Nitroso-β-Naphtols oder wie Goldschmidt den Körper nennt β-Naphtochinonoxim, nachdem schon Fuchs,[2]) wie auch Stenhouse und Groves[3]) darüber arbeiteten.

Neben verschiedenen Salzen, die er davon darstellte, studierte er auch die Einwirkung von Ammoniak und gewann damit schöne dunkelgrüne Nadeln, welche unter Annahme der älteren Konstitutionsformel als Nitrosoamidonaphtalin anzusehen waren.

$$C_{10}H_6\begin{matrix}NO\\OH\end{matrix} + NH_3 = C_{10}H_6\begin{matrix}NO\\NH_2\end{matrix} + H_2O$$

Da aber die Nitrosonaphtole nach Goldschmidt als Chinonoxime aufzufassen sind, so erscheint die Konstitution dieser Base sehr fraglich und kann die Verbindung $C_{10}H_6ONOH$ gegen Ammoniak auf zweierlei Art reagieren. Entweder tritt das Hydroxyl der Oximgruppe oder der Chinonsauerstoff mit Wasserstoff des Ammoniaks als Wasser aus. Im ersteren Falle würde man den Körper $C_{10}H_6ON \cdot NH_2$, im andern die Verbindung $C_{10}H_6(NH)(NOH)$ erhalten und ist wohl klar, dass der neue Körper sich ganz anders verhalten muss, je nachdem ihm die erste, zweite oder dritte Formel zukommt. Nach vielen Versuchen kam dann Ilinski zu der Ansicht, dass das Produkt aus Nitrosophenol und Ammoniak ein Imidoxim

$$C_{10}H_6\begin{matrix}N \cdot OH\\NH\end{matrix}$$

sei, denn die Nitrosoamidoformel $C_{10}H_6(NO)(NH_2)$ widerspricht dem Verhalten des Körpers gegen Hydroxylamin, wie die Bildung des Anhydrides

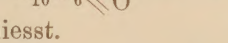
---

[1]) Ber. XVII. 391, 2583 und Ber. XIX. 343.

[2]) Ber. VII. 1026.

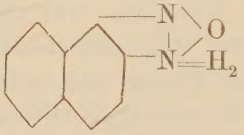
[3]) Ann. Chem. Pharm. 189.$_{145}$.

die Möglichkeit der Formel



vollständig ausschliesst.

O. Fischer und Hepp,[1]) welche sich eingehend mit den Nitrosoverbindungen beschäftigten, erhielten ein Nitrosoanilin aus einem Gemenge von 1 Theile Nitrosophenol mit 5 Theile Salmiak und 10 Theilen essigsaurem Ammoniak durch einhalbstündiges Digerieren auf dem Wasserbade. Die Mischung färbte sich tief dunkelgrün und schied beim Eintragen in kaltes Wasser das gebildete Nitrosoanilin in dunkelgrünen Krystallen ab. Doch fassten sie den Körper nicht wie Ilinski als Naphtalin-α-oxim-β-imid auf, sondern als α-Nitroso-β-naphtylamin von folgender Formel:

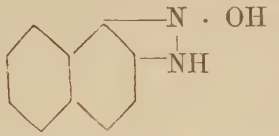


Das Verhalten des Körpers rechtfertigte auch die Auffassung als Nitrosoanilin. Denn mit Natronlauge gekocht treten dieselben Erscheinungen ein, wie beim Nitrosodimethylanilin; es entwickelt sich Ammoniak und bildet sich zugleich Nitrosophenolnatrium, welche analoge Reaktionen bei andern Nitrosophenolen, wie auch beim Nitrosonaphtol sich bestätigen. Ein weiterer Beweis für die Annahme als α-Nitroso-β-naphtylamin ergiebt sich aus der vollkommenen Identität des Produktes aus α-Nitroso-β-naphtol und Äthylamin mit der sekundären Basis, welche man aus β-Äthylnaphtylnitrosamin mit alkoholischer Salzsäure erhält.

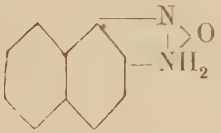
---

[1]) Ber. XX. 1248, 2474.
Ber. XXI. 685.

Es ist somit das von Ilinski aus α-Nitroso-β-naphtol mit Ammoniak erhaltene Produkt eine primäre Base und daher die von Ilinski aufgestellte Formel:



durch die Form



zu ersetzen.

Natürlich sind eine Menge Derivate obigen Körpers möglich und stellte auch Kalle und Comp.[1]) in Biebrich a. Rh. eine α-Nitroso-β-naphtylaminsulfosäure 1·2·6 dar, indem sie auf die Meldola'sche[2]) Nitroso-β-naphtolsulfosäure oder deren Salz Ammoniak bei 60° unter Druck einwirken liessen. Nach circa drei Stunden erhielten sie das entsprechende Natronsalz

in schönen grünen Blättchen.

Herr Professor Otto Fischer hatte die Güte, mir eine Quantität dieses α-Nitroso-β-naphtylaminsulfosauren Natrons zur weiteren Untersuchung zur Verfügung zu stellen und folgen hier die dabei gewonnenen Resultate.

---

[1]) Ber. XXV. Band 6 pag. 202.

[2]) Ber. XIII. 1994.

Experimenteller Teil.

α-Nitroso-β-naphtylaminsulfosaures Natron.

Das in grünen Blättchen oder Nadeln krystallisierende Salz ist sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol, nicht in Äther, Benzol und Ligroin löslich.

Am Besten konnte man den Körper in der Weise umkrystallisieren, dass er in Wasser bei geringer Wärme gelöst und zum Filtrate einige Gramm Alkohol hinzugefügt wurden. Nach kurzer Zeit schieden sich schön ausgebildete Krystalle in grosser Menge aus.

Auffallend war jedoch bei den ersten Natriumbestimmungen, dass trotz der Reinheit des Körpers nicht die berechnete Menge Natrium, sondern immer $1-1^1/_2\,\%$ zu wenig gefunden wurden, was wohl auf eine teilweise Dissotiation zurückzuführen war. Die Ansicht bestätigte sich auch. Denn das mit kohlensaurem Natrium umkrystallisierte Salz lieferte nach sorgfältigem Auswaschen, um das überschüssige enorganische Salz zu entfernen, günstige Resultate.

Eine ausgeführte Natriumbestimmung gab folgende Zahlen:

0,3941 Substanz gaben 0,0996 Na_2SO_4.

Berechnet für die Formel:	gefunden:
$C_{10}H_7O_4N_2S_1Na_1$	
8,39 % Na	8,17 Na.

α-Nitroso-β-naphtylaminsulfosaures Blei.

Etwas mehr als die berechnete Mengen salpetersauren Blei's wurden gelöst einer wässerigen Lösung des oben beschriebenen Natronsalzes hinzugefügt und nach kurzer Zeit schieden sich ziemlich dunkelrote Prismen ab. Die Löslichkeitsverhältnisse sind denen des Natriumsalzes fast ähnlich; doch nimmt Wasser nur bei Anwendung von Wärme die Bleiverbindung auf und bei zu grosser Hitze tritt Dissotiation ein. In Säuren z. B. verdünnter Schwefelsäure löst es sich sofort unter Zersetzung, indem sich die freie Säure bildet und schwefelsaures Blei ausfüllt.

Die Farbe der Lösung geht dabei in eine hellgelbe über.

0,47 Substanz gaben bei der Analyse 0,1574 PbS.

Berechnet für die Formel:	gefunden:
$C_{20}H_{14}N_4O_8S_2Pb_1$	
29,19 % Pb.	29,02 % Pb.

α-Nitroso-β-naphtylaminsulfosaures Baryum.

Die Darstellung dieser Verbindung ist die analoge der des Bleisalzes und wird die berechnete Menge Baryumchlorid gelöst in die Lösung des Natriumsalzes gebracht. Nach einiger Zeit setzen sich an der Wandung des Gefässes hellgrüne glänzende Blättchen an, welche später das ganze Gefäss durchsetzen. Es ist noch schwieriger in Wasser löslich als die Bleiverbindung, verhält sich aber sonst wie jene. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure fällt schwefelsaurer Baryt aus und in Lösung ist die freie Säure.

0,349 Substanz gaben 0,1264 $BaSO_4$.

Berechnet für die Formel:	gefunden:
$C_{20}H_{14}N_4O_8S_2Ba_1$	
21,43 % Ba.	21,28 % Ba.

α-Nitroso-β-naphtylaminsulfosaures Cadmium.

Dieses Salz wird in derselben Weise gewonnen, wie die vorhergehenden Verbindungen und bildet hellgrüne glänzende Nadeln, welche sich in ihren Löslichkeitsverhältnissen ganz analog dem Natriumsalze verhalten.

0,3647 Substanz gaben bei der Analyse 0,084 CdS.

Berechnet $C_{20}H_{14}N_4O_8S_2Cd_1$	gefunden:
18,241 % Cd.	17,90 % Cd.

α-Nitroso-β-naphtylaminsulfosäure.

Das Natronsalz wird in Wasser gelöst und die berechnete Menge verdünnter Schwefelsäure hinzugefügt. Nach einiger Zeit scheidet sich in gelben feinen Nadeln die freie Säure ab.

Dieselbe löst sich fast gar nicht in kaltem Wasser, während sie von heissem leicht aufgenommen wird. In Alkohol ist sie wenig löslich, und mit Äther daraus wieder in gelben Flocken füllbar.

Die Säure lässt sich ziemlich schwer umkrystallisieren, da aus der wässerigen Lösung dieselbe nicht mehr ausfällt; jedoch werden nach einigen Tagen daraus mit Alkohol Krystalle gewonnen.

Mit Alkohol und Wasser gekocht, färbt sich die gelbe Lösung grün, was wohl auf eine Zersetzung des Körpers hinweist.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

0,2623 gr Substanz ergaben 0,4575 gr Kohlensäure und 0,0817 Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_8N_2O_4S_1$:	gefunden:
47,62 % C.	47,54 % C.
3,17 % H.	3,43 % H.

Reduktion des α-Nitroso-β-naphtylaminsulfosauren Natrons.

Da die Reduktion der Sulfosäure mit Zinn und Salzsäure keine gute Ausbeute gab, versuchte ich mit

Schwefelammonium das gewünschte Reduktionsprodukt zu erhalten.

Das Verfahren war folgendes: 10 gr Natronsalz wurden in möglichst wenig Wasser gelöst, hierauf mit konzentriertem Ammoniak im Überschusse versetzt und Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Bei gewöhnlicher Temperatur geht die Reduktion sehr langsam vor sich, während bei geringem Erwärmen bald ein Farbenumschlag von grün in dunkelgelb bemerkbar ist, was das Ende der Reaktion anzeigt. Das Reduktionsprodukt war als Natronsalz der Sulfosäure in Lösung. Um es nun vom Schwefelammonium und überschüssigen Schwefel zu befreien, wurde die Lösung auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft, sodann mit wenig Wasser aufgenommen, erwärmt und vom zurückbleibenden Schwefel abfiltriert.

Die erhaltene dunkelbraune konzentrierte Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, änderte sofort ihre Farbe, indem sie in eine purpurne übergieng und zugleich schieden sich fast farblose kleine Nädelchen ab.

Man sollte nun wohl annehmen dürfen, dass das erhaltene Produkt das schwefelsaure Salz der

ortho-α-β-Naphtylendiaminsulfosäure

wäre. Ein Schwefelbestimmung nach Carius hat jedoch die freie Sulfosäure ergeben und überwiegt daher in dieser Verbindung der Säurecharakter der Sulfogruppe den basischen der beiden Amide.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,1292 gr Substanz ergab 0,1259 gr $BaSO_4$.

Berechnet für die Formel:	gefunden:
$C_{10}H_{10}O_3N_2S_1$	
13,44 % S.	13,39 % S.

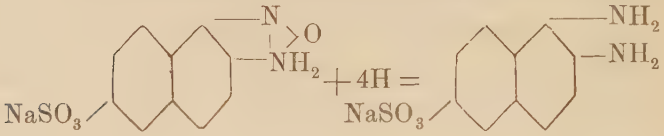
Der Körper ist in kaltem Wasser fast gar nicht löslich, ziemlich gut in heissen, woraus er in zarten rötlichen Nadeln umkrystallisiert werden kann. Beim

Erwärmen der Substanz färbt sich das Lösungsmittel dunkelbraun, was wohl auf eine teilweise Zersetzung des Diamins schliessen lässt. In Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin ist die Base unlöslich.

Mit verdünnter Kalilauge erhält man eine farblose Lösung, aus der durch eine Säure wieder die Base gefärbt werden kann.

Mit Eisenchlorid färbt sich der Körper grün.

Die Reduktion verläuft nach folgender Gleichung:



Einwirkung von Essigsäureanhydrit auf α-β-Naphtylendiaminsulfosäure.

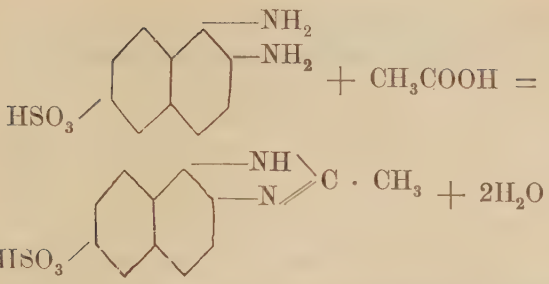
Von Essigsäureanhydrit wurde etwas mehr als die berechnete Menge zur Base gebracht und auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler fünf Stunden erwärmt. Es trat keine Veränderung der Komponenten ein.

Unter Druck jedoch auf 100° erwärmt, bildete sich ein fast weisses, amorphes Pulver. Dasselbe wurde von der überschüssigen Essigsäure durch Abfiltrieren und Auswaschen mit Wasser getrennt und hierauf mit Wasser erhitzt. Es löste sich ziemlich gut und fiel sofort nach Entziehung weiterer Wärmemengen in vollkommen farblosen, sehr kleinen Nadeln aus, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wie Alkohol, Äther, Benzol unlöslich sind.

Die Analyse ergab ein Anhydrobase und bildete sich die

o-Naphtylenäthenylamidinsulfosäure

nach der Formel:



0,1987 gr Substanz im Benzolbad getrocknet, lieferten 0,3994 gr Kohlensäure, 0,0758 gr Wasser.

Berechnet für die Formel:	gefunden:
$C_{12}H_{10}N_2S_1O_3$	
C 54,96 %	54,80 %
H 3,81 %	4,22 %.

Mit Eisenchlorid giebt dies Amidin ein gelbes, krystallinisches Eisensalz.

Kondensation des Diamins mit Benzaldehyd.

Auch hier musste die Einwirkung im Schiessrohre bei einer Temperatur von 90° vorgenommen werden, da in allen andern Fällen keine Reaktion bemerkbar war.

Ein weisses, amorphes Pulver war das Produkt, welches sich in verdünntem Alkohol gut löste, während Wasser, Benzol, Äther, Ligroin sich nicht als Lösungsmittel eigneten. Die farblose Lösung fluorescierte schwach blau.

Krystallisiert den Körper zu bekommen, war nicht möglich, wie auch das salzsaure Salz in weissen Flocken ausfiel.

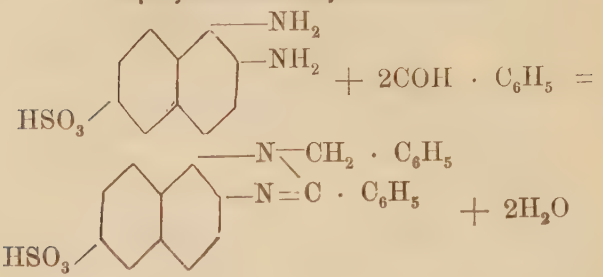
In Kalilauge löste sich die Kondensation farblos und mit Säuren erhielt man daraus wieder einen flockigen Niederschlag.

Wahrscheinlich ist das Produkt eine Aldehydinbase,[1]) da die Orthodiamine gewöhnlich mit Aldehyden derartige Verbindungen eingehen.

[1]) Ber. XI. 590.

Es wäre somit eine

Naphtylbenzalaldehydinsulfosäure



Kondensation des Diamins mit p-Nitrobenzaldehyd.

Diese Verbindung wurde auf dieselbe Weise gewonnen, wie die vorhergehende und erhielt man einen hellgelben, amorphen Körper, der ebenfalls nicht zum krystallisieren gebracht werden konnte.

Sein weiteres Verhalten ist dasselbe, wie von der Naphtylbenzaldehydinsulfosäure sowohl in Bezug auf das Lösungsmittel und die Fluorescenz, als auch in der Art der gewonnen Niederschläge. Nur ist die Farbe der Säure, wie auch des salzsauren Salzes etwas gelblich.

Mit Kalilauge bildet sich ein rotes Salz der Sulfosäure, welches ebenfalls amorph ausfällt.

Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf α-Nitroso-β-naphtylaminsulfosaures Natron.

Zu der konzentrierten, dunkelgrünen Lösung des Oximimids wurde die berechnete Menge des salzsauren Hydroxylamins gelöst gebracht und 6—8 Stunden an einem kühlen Orte stehen gelassen.

Es bilden sich blassgrüne, zu Wärzchen vereinigte Nadeln, welche sich erst an der Gefässwand festsetzen, während die Mutterlauge eine schmutzig grüne Farbe annimmt.

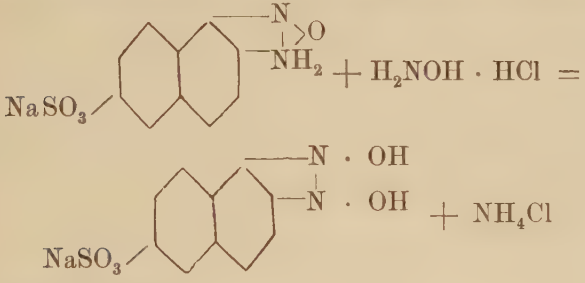
Nachdem das Produkt einigemale in wenig Wasser umkrystallisiert wurde, erhielt man hellgelbe Nadeln, welche Krystallwasser enthielten.

Der Körper löste sich sehr leicht in Wasser, auch in verdünntem Alkohole, während mit Äther, Benzol, Ligroin keine Lösungen zu bekommen waren.

Auf dem Platinblech erhitzt, blähte er sich plötzlich ungemein auf, eine schwarze lockere Masse bildend.

Bemerkenswert wäre noch, dass sich der Körper mit hellroter Farbe in Kalilauge löst und mit Säuren wieder in gelben Nadeln gefällt werden kann.

Mit Hydroxylamin findet hier die allgemeine Reaktion der Nitrosokörper statt, indem o-Naphtylendioxim unter Abspaltung vom Ammoniak sich bildet, welche Körper auch Ilinski[1]) und Harden[2]) erhielten



Es ist somit

o-Naphtylendioximsulfosaures Natron,

was auch die Analyse bestätigte.

Durch eine Krystallwasserbestimmung erfuhr man, dass das Dioxim mit einem Molekül Wasser krystallisiert.

0,5876 gr über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab im Toluolbade erwärmt einen Gewichtsverlust von 0,0336 gr.

Berechnet für die Formel:	gefunden:
$C_{10}H_7O_5N_2S_1Na_1 + H_2O$	
5,84 % H_2O	5,71 % H_2O.

Eine weitere Bestätigung für die Annahme eines Moleküls Krystallwasser ergab auch die Verbrennung des über Schwefelsäure getrockneten Körpers.

[1]) Ber. XIX. 345.

[2]) Ann. Band 255. 148.

0,2182 gr Substanz gaben 0,3117 CO_2 und 0,0588 H_2O.

Berechnet für: $C_{10}H_7O_5N_2S_1Na_1 + H_2O$		gefunden:
C	38,96 %	38,95 %
H	2,92 %	2,97 %.

Verhalten der salpetrigen Säure zu α-Nitroso-β-naphtylamin-sulfosaurem-Natron.

Auf das Natriumsalz der Nitrosoamidoverbindung lässt man salpetrige Säure in der Kälte einwirken und zwar in der Weise, dass mit salpetrigsaurem Natron die grüne Lösung des Nitrosonaphtylaminsulfosauren-Natrons versetzt und dann verdünnte Schwefelsäure tropfenweise hinzugefügt wird; doch letztere Säure ja nicht im Überschusse, da dann die freie Sulfosäure der Nitrosoamidoverbindung ausfällt. Ebenso wäre letzteres auch der Fall, wenn erst mit verdünnter Schwefelsäure und dann mit salpetrigsauren Natron die Lösung versetzt würde.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure tritt nun bald Farbenumschlag in rot ein und nach einiger Zeit fallen hellrote Nadeln zu Klümpchen vereinigt aus.

Dieselben abfiltriert, mit Wasser und Alkohol gut ausgewaschen, lösen sich ziemlich leicht in Wasser, woraus sie umkrystallisiert werden. Jedoch gewinnt man erst in ein bis zwei Tagen eine beträchtliche Menge des Produktes, welches hellrote, feine, etwas glänzende Nadeln darstellt, die in grosser Anzahl sich zu Büscheln vereinigen.

Der Körper, auf dem Platinblech erhitzt, verpufft heftig, ohne vorher zu schmelzen, doch ist eine Wärme von 120° ohne Einwirkung, bei welcher Temperatur das Kaliumsalz auch getrocknet wird.

Ausser Wasser sind auch verdünnter Alkohol, ferner verdünnte Säuren in der Kälte Lösungsmittel, nicht aber Benzol, Ligroin und Äther.

Bemerkenswert ist die grosse Beständigkeit der Verbindung in kochendem Wasser. Versetzt man jedoch heisse konzentrierte Salzsäure mit dem trocknen Salze, so gewahrt man eine ungemein heftige Reaktion; Stickstoff und salpetrige Säuredämpfe entweichen; es tritt vollständige Zersetzung des Körpers ein. Nach 2 Tagen schieden sich farblose, quadratische Krystalle ab, jedoch in solch geringer Menge, dass das Produkt, welches sehr leicht in Wasser löslich ist, nicht weiter untersucht werden konnte.

Mit konzentrierter Salpetersäure ist Zersetzung schon in der Kälte wahrnehmbar. Das Produkt davon zur Trockne verdampft und weiter erwärmt, bläht sich ungemein auf, eine lockere, graue Masse bildend.

Mit Eisenchlorür, auch Kupfersulfat erhielt ich wie Harden flockige Niederschläge; ebenso scheidet überschüssige Natronlauge das Salz aus seiner Lösung in den bekannten Krystallen ab.

Von den oben angeführten Reaktionen stimmen die meisten mit denen überein, welche Harden mit dem Produkte aus β-Nitroso-α-naphtylamin und salpetriger Säure erhielt. Es lag daher sehr nahe, dass es wohl auch die analoge Verbindung ist, was durch verschiedene Natriumbestimmungen bestätigt wurde.

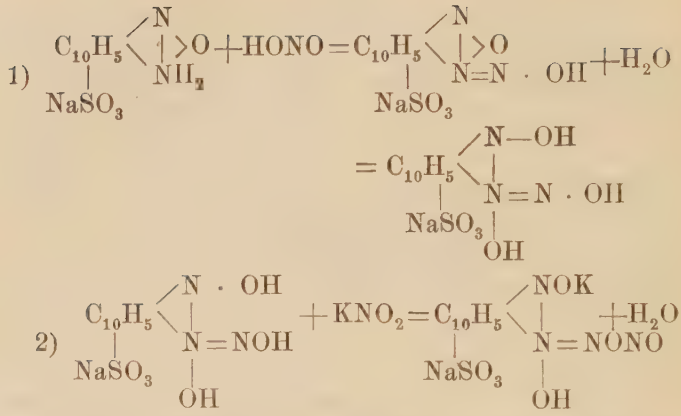
Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. 0,295 gr Substanz im Toluolbad getrocknet lieferte 0,077 Na_2SO_4.

II. 0,3761 gr Substanz im Toluolbad getrocknet ergab: 0,1414 Na_2SO_4.

Berechnet für die Formel:	gefunden:	
$C_{10}H_6O_7S_1N_4Na_2$	I.	II.
12,36 % Na	12,14 % Na.	12,15 % Na.

Nach Harden ist der Vorgang ein komplizierter, indem er zwei Moleküle salpetriger Säure auf das Nitrosonaphtylamin in folgender Weise einwirken lässt:



Auch ein Silbersalz obigen Körpers gab den Beweis für die oben angeführte Konstitution.

Wird Silbernitrat gelöst zu einer kalten Lösung des Natriumsalzes hinzugefügt, so entsteht zuerst eine klare Gallerte, die sich beim Erhitzen trübt, sodann verschwindet; zugleich scheidet sich ein gelbes amorphes Pulver, das Silbersalz ab. Dies wird abfiltriert, in viel heissem Wasser gelöst und nach zwei Tagen schieden sich hellgelbe, glänzende Nadeln ab, welche zu Büscheln vereinigt sind. Die Bildung der Gallerte, wie des amorphen Silbersalzes kann direkt vermieden werden, wenn schon anfangs heisse und sehr verdünnte Lösungen angewandt werden.

Das Silbersalz, über Schwefelsäure getrocknet, erleidet bald eine Farbenveränderung, indem es vollständig rotglänzend wird, was wohl auf einen Krystallwassergehalt hinweist.

Dieses rote Salz gab bei der Analyse folgendes Resultat:

0,2974 Substanz lieferte 0,156 Ag · Cl.

Berechnet für die Formel:	gefunden:
39,85 % Ag	39,47 % Ag.

Ueber

Para-Naphtylendiamin.

Einleitung.

Zur umfangreichsten Klasse der aromatischen Kohlenwasserstoffe gehören unbedingt die Amine, welche an Stelle von ein, zwei oder drei Wasserstoffatomen des Kernes Amidogruppen enthalten und demnach als Monamine, Diamine, Triamine bezeichnet werden. Von den Diaminen werden nun bekanntlich drei Isomere, die Ortho-Meta- und Para-Diamine unterschieden, welche durch ihre typischen Reaktionen erkannt werden.

So geben die Orthodiamine mit salpetriger Säure Azimidoverbindungen.

Erwärmt man ihre Salze mit Rhodanammonium, so entstehen Dirhodanate, welche, auf 120° erhitzt, Sulfoharnstoffe bilden.

Und ganz besonders charakteristisch für die Orthodiamine sind die Kondensationsprodukte. Beim Erhitzen mit Säuren entstehen die Anhydrobasen, welche Amidinderivate[1]) sind; mit Aldehyden die Aldehydinververbindungen[2]), den Anhydrobasen ähnliche Körper; ferner sind die Reaktionsprodukte mit Glyoxal und andern Dicarbonylverbindungen bemerkenswert, da sie dem Typus des Chinoxalins und Phenazins angehören.

Die Metaverbindungen reagieren mit salpetriger Säure in der Weise, dass gelbbraune Farbstoffe vom Typus des Phenylenbrauns sich bilden. Mit Diazo-

[1]) Ber. XIX. 1757.

[2]) Ber. XI. 590; XIX. 2025.

verbindungen entstehen Azofarbstoffe und durch Oxydation mit Nitrosodimethylanilin liefern sie rote Farbstoffe, zu denen das Toluylenrot gehört.

Die Paradiamine unterscheiden sich ganz besonders durch die Oxydation mit Eisenchlorid, wobei Chinone entstehen. Mit salpetriger Säure bilden sie Diazoverbindungen und durch Oxydation im Gemenge mit primären Aminen die Indoamine und Indophenole.

Schon die Identitätsreaktionen der Diamine geben ein Bild von der grossen Beweglichkeit der Wasserstoffatome der Amidogruppen, und diese Eigenschaft benützend, wurde eine sehr grosse Anzahl der verschiedensten Derivate dargestellt.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Otto Fischer machte ich weitere Versuche mit dem Paradiamin 1 · 4 des Naphtalins und folgen hier einige Derivate.

Experimenteller Teil.

Das Paranaphtylendiamin entsteht durch Reduktion von α-Nitro-α-naphtylamin mit Zinn und Salzsäure nach Liebermann[1]).

Eine weitere Darstellungsweise beruht auf der Reduktion des Benzolazo-α-naphtylamins[2]), welchen Körper man aus Diazobenzchlorid mit α-Naphtylamin als salzsaures Salz in grasgrünen Prismen erhielt.

Dieses wurde noch feucht mit Zinkstaub in kochendem Wasser reduziert und nachdem die siedende Flüssigkeit entfärbt war, in verdünnte Schwefelsäure filtriert, woselbst sich das Sulfat des Paradiamins[3]) in glänzenden weissen Nadeln ausschied.

Das feuchte Sulfat wurde hierauf zu einer 10 % Sodalösung gegeben und auf dem Wasserbade unter Umrühren nur kurze Zeit mässig erwärmt. Hat die Krystallmasse eine gleichmässig grüne Farbe angenommen, so ist die Umwandlung des Salzes in die freie Base vollendet. Es wird schnell abgekühlt, filtriert und das grüne Produkt auf dem Thonteller getrocknet, da die feuchte Base sehr unbeständig ist.

Kondensation mit Benzaldehyd.

Die Base wurde mit absolutem Alkohol befeuchtet und die berechnete Menge Benzaldehyd hinzugegeben, wobei ziemliche Wärmeentwickelung bemerkbar war.

---

[1]) Annal. 183. 238.
[2]) Annal. 137. 60.
[3]) Ber. XXII. 1381a.

Um die Reaktion völlig zu Ende zu führen, wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbade mässig erwärmt, hierauf das gewonnene Produkt in Alkohol mit etwas Benzol gelöst und der Krystallisation überlassen.

Man erhielt gelbe Blättchen oder Nadeln vom Schmelzpunkte 150°. Die Mutterlauge war rot und fluoreszierte etwas.

I. Die Verbrennung von 0,221 gr Substanz ergaben 0,699 CO_2 und 0,1067 H_2O.

II. Die Stickstoffbestimmung lieferte aus 0,1935 gr Substanz 14 ccm = 0,0159 N bei 14° C und 738 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{24}H_{18}N_2$:	gefunden:	
	I.	II.
86,23 % C.	86,24 % C.	
5,39 % H.	5,34 % H.	
8,38 % N.		8,21 % N.

Die Analyse hat also ergeben, dass zwei Moleküle Aldehyd mit einem Molekül Diamin sich verbinden und zwar nach folgender Formel:

$$C_{10}H_6\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}OCH\cdot C_6H_5\\OCH\cdot C_6H_5\end{matrix} = C_{10}H_6\begin{matrix}N=CH\cdot C_6H_5\\N=CH\cdot C_6H_5\end{matrix} + 2H_2O$$

Der Körper ist daher ein

Dibenzilenparanaphtilendiamin.

Die Kondensation zersetzt sich mit alkoholischer Salzsäure, indem anfangs eine Rotfärbung eintritt, welche bald wieder verschwindet.

Es scheidet sich dann eine farblose, in Wasser leicht lösliche Verbindung ab, während das Filtrat wieder sich rötet.

Mit Wasser die alkoholische Lösung versetzt, entsteht eine milchige Trübung.

Kondensation mit Salicylaldehyd.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Verbindung ist vollkommen analog der vorhergehenden und stellt

das Reaktionsprodukt eine körnige feste Masse dar, welche, im Mörser zerrieben, mit Alkohol und etwas Benzol unter kräftigem Erhitzen gelöst wird.

Der Körper krystallisiert in dunkelgelben Blättchen oder Nadeln vom Schmelzpunkte 148° C, ist in Wasser unlöslich und schmilzt in der Wärme zu einem roten Öle unter Zersetzung. Das Verhalten gegen Salzsäure ist dasselbe, wie beim Dibenzylenparanaphtylendiamin.

Nach dem Resultate der Analyse verbinden sich auch hier zwei Moleküle des Aldehyds mit dem Diamin zu:

Dioxydibenzylenparanaphtylendiamin.

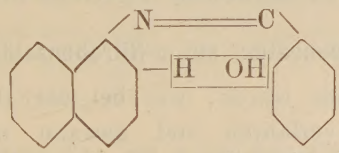
I. 0,2393 Substanz ergaben 0,6938 CO_2 und 0,1078 H_2O.

II. Die Stickstoffbestimmung lieferte aus 0,2431 Substanz bei einer Temperatur von 14° C und 738 mm Barometerstand 16,5 ccm oder 0,0188 gr N.

Berechnet für die Formel:	gefunden:	
$C_{24}H_{18}N_2O_2$	I.	II.
78,68 % C.	78,56 % C.	
4,91 % H.	4,97 % H.	
7,65 % N.		7,73 % N.

Reduktion des Dioxydibenzylen-p-naphtylendiamins.

Es lag nun nahe, dass durch Reduktion dieses Körpers wohl eine neue Ringschliessung entstehen könnte, nach der Formel:



Leider führten die angestellten Versuche nicht zu dem gewünschten Resultate.

Das Dioxydibenzilen-p-naphtylendiamin wurde in vollständig absolutem Alkohol gelöst, sodann soweit ab-

gekühlt, als eine Nichtabscheidung der Verbindung es erlaubte und nun die berechnete Menge Natrium in kleinen Portionen hinzugefügt, wobei immer fleissig umzuschütteln war. Nach einiger Zeit färbte sich die Lösung dunkelgelb, und nachdem keine Wasserstoffentwicklung mehr beobachtet wurde, setzte man im Überschusse Wasser hinzu. Es trat Trübung ein und fiel ein amorphes, gelbes Pulver aus, das bei den verschiedenen Versuchen auch andere Eigenschaften zeigte. Immer war das gewonnene Produkt in Wasser löslich; diese Lösung aber zeigte verschiedenes Verhalten.

Das einemal krystallisierten farblose und dunkelgelbe Blättchen zugleich aus, das anderemal schied sich ein dunkelgelbes, stark klebendes Öl ab, welches von Benzol leicht aufgenommen wurde und mit Ligroin fällbar war. Letzteres Verhalten war das häufigere. In beiden Fällen gewann man jedoch solche geringe Mengen, dass die Produkte nicht näher untersucht werden konnten.

Nun kam auch vor, dass direkt bei dem Wasserzusatz sich ein braunes Öl abschied, das Benzaldehydgeruch hatte. Es muss also hier der Körper wieder in seine Komponenten gespalten worden sein.

Noch möge angeführt werden, dass diese Arbeiten bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt wurden. Auch mit dem schwächeren Reduktionsmittel, dem Natriumamalgan, wurden Versuche angestellt; doch auch diese führten zu demselben negativen Resultate.

Kondensation mit o-Nitrobenzaldehyd.

Auch hier wurde, wie bei der Darstellung mit Benzaldehyd verfahren und gewann man eine rote körnige Masse. Dieselbe in Alkohol mit Benzol gelöst, krystallisiert daraus in gelbroten, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 192° C. Auffallend war, dass die Mutterlauge der abfiltrierten Krystalle bräunlich fluores-

cierte, während eine Benzollösung der Krystalle etwas grüne Fluorescenz zeigte.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,1544 gr Substanz gaben 0,3828 CO_2 und 0,0535 H_2O.

0,1457 gr Substanz lieferten bei 740 mm Druck und einer Temperatur von 11° C. 16,53 mm N.

Berechnet für:	gefunden:
$C_{24}H_{16}N_4O_4$	
67,92 % C.	67,61 % C.
3,77 % H.	3,82 % H.
13,20 % N.	13,10 % N.

Kondensation mit m-Nitrobenzaldehyd.

Das Gemenge von Naphtylendiamin mit dem m-Nitrobenzaldehyd auf dem Wasserbade erwärmt, schmolz bald zu einem braunen Öle zusammen, welches noch eine Stunde der Wasserbadwärme ausgesetzt wurde, um die Reaktion völlig zu Ende zuführen.

Nach Zusatz von Alkohol bildete das Öl eine rote körnige Masse, welche sich am besten in Benzol löste und daraus auch umkrystallisiert wurde. Das Produkt waren kleine, goldgelbe Nadeln, welche zu Büscheln sich vereinigten. Sie hatten den Schmelzpunkt 196° C.

Eine ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1278 gr Substanz lieferten bei einer Temperatur von 17° und einem Barometerstande von 730 mm 15,25 ccm Stickstoff gleich 0,0169 gr N.

Berechnet für $C_{24}H_{16}N_4O_4$:	gefunden:
13,2 % N.	13,22 % N.

Kondensation mit p-Nitrobenzaldehyd.

Nachdem die Komponenten gemischt, wurden sie auf dem Wasserbade mit Alkohol erwärmt und erhielt man wieder eine rote feste Masse, welche jedoch nicht

in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin löslich ist. Es musste diesmal Nitrobenzol als Lösungsmittel angewandt werden und erhielt man daraus kleine gelbe, kubische Krystalle. Der Schmelzpunkt war 297° C, ein auffallend hoher im Vergleich zu den Kondensationen mit m- und o-Nitrobenzaldehyd.

Zerrieben bilden die Krystalle ein rotes Pulver.

Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt der Körper zu einem braunen Öle, welches bei weiterem Erwärmen verpufft.

0,1905 gr Substanz gaben bei 744 mm Barometerstand und einer Temperatur von 14° 22 ccm Stickstoff, entsprechend 0,0253 gr N.

Berechnet für:	gefunden:
$C_{24}H_{14}N_4O_4$.	
13,2 % N.	13,28 % N.